

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106525 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 12/00,
12/12, C08L 61/00, C09J 161/00, C08K 5/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/06176

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2003 (12.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 903/2002 14. Juni 2002 (14.06.2002) AT(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.-Pe-
ter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÄTZSCH, Manfred
[DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4073 Wilhering/Thalheim
(AT). BUCKA, Hartmut [DE/AT]; Nr. 125, A-4622
Eggendorf (AT). BURGER, Martin [DE/AT]; Franck-
strasse 26, A-4020 Linz (AT). MÜLLER, Uwe [DE/AT];
Mensdorffstrasse 5, A-4222 Luftenberg (AT).(74) Anwalt: GROSS, Felix; Maikowski & Ninnemann, Post-
fach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CURING AMINOPLASTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HÄRTUNG VON AMINOPLASTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for curing aminoplasts, during which layers having layer thicknesses of up to 300 µm or filaments and fiber fibrils having a diameter of up to 300 µm, which consist of: i) 95 to 99.95 % by mass of solvent-free meltable aminoplast polycondensates with molar masses ranging from 1000 to 300000; j) 5 to 0.05 % by mass of curing agents, which can be activated by actinic light and which are comprised of acidifiers of the blocked sulfonic acid and/or halogen-substituted triazine derivative and/or onium salt type, and optionally; k) 1 to 20 % by mass, with regard to the meltable aminoplast polycondensates, of unmodified and/or modified maleic anhydride copolymers, and/or; i) 0.1 to 5 % by mass, with regard to the meltable aminoplast polycondensates, of nanoparticles. The aminoplasts are cured by irradiating them with actinic light at a temperature between the melting point of the aminoplast polycondensate and the thermoinduced decomposition temperature of the light-activatable curing agents. This method enables the production of, preferably, textile fabrics or coatings.

(57) Zusammenfassung: In einem Verfahren zur Härtung von Aminoplasten werden Schichten mit Schichtdicken bis 300 µm oder Fäden bzw. Faserfibrillen mit einem Durchmesser bis 300 µm, die aus i) 95 bis 99,95 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Aminoplastpolykondensaten mit Molmassen von 1000 bis 300000, j) 5 bis 0,05 Masse% durch aktinisches Licht aktivierbare Härter, bestehend aus Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure und/oder Halogensubstituierten Triazinderivaten und/oder Oniumsalzen, und gegebenenfalls k) 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, nichtmodifizierte und/oder modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, und/oder l) 0,1 bis 5 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, Nanopartikel bestehen, durch Bestrahlung mit aktinischem Licht bei einer Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Aminoplastpolykondensats und der thermoinduzierten Zersetzungstemperatur der Licht aktivierbaren Härter gehärtet. Nach dem Verfahren können bevorzugt textile Flächengebilde oder Beschichtungen hergestellt werden.

WO 03/106525 A1

Verfahren zur Härtung von Aminoplasten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Härtung von Aminoplasten sowie Aminoplasterzeugnisse, die nach dem Verfahren hergestellt werden.

Aminoplaste wie Melamin-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Erzeugnissen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen. Niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu geringe Schmelzviskosität für diese Verarbeitungsverfahren und können lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verlag München 1988, S. 266-274).

Fasern [DE 195 15 277 A1, EP 0 093 965 A2], Schäume oder Beschichtungen [DE 24 22 803 B1] aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviskosität der Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

Bekannte Härter bei der Herstellung von Melaminharzfasern sind organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Amidosulfonsäuren oder Aminosäuren [DE 195 15 277 A1] oder Alkalisalze wie Alkalidisulfite, Alkaliphosphate oder Alkalipolyphosphate [EP 0 093 965 A2].

Weiterhin bekannt ist die Anwendung von Iodoniumsalzen (DE 100 63 066) oder blockierter Sulfonsäuren (WO 00 10 972) als Komponente strahlungsempfindlicher polymerisierbarer oder vernetzbarer Rezepturen.

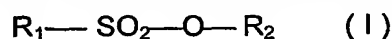
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Härtung von Aminoplasten, bei dem lösungsmittelfreie dünne Aminoplastschichten oder Aminoplastfäden gehärtet werden können.

Die Aufgabe wurde durch ein Verfahren zur Härtung von Aminoplasten gelöst, bei dem erfindungsgemäss Schichten mit Schichtdicken bis 300 µm oder Fäden bzw. Faserfibrille mit einem Durchmesser bis 300 µm aus

a) 95 bis 99,95 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Aminoplastpolykondensaten mit Molmassen von 300 bis 300000

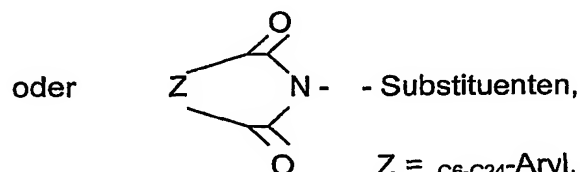
b) 5 bis 0,05 Masse% durch aktinisches Licht aktivierbare Härter, bestehend aus

b1) Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel (I)



R_1 = unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, Biphenyl oder Alkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl, $-N = \overset{\text{CO-R}_3}{\underset{\text{N (R}_4\text{)(R}_5\text{)}}{C}}$ Substituenten,



$Z =$ C₆-C₂₄-Aryl, C₂-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₇-C₈-Bicycloalkenyl,

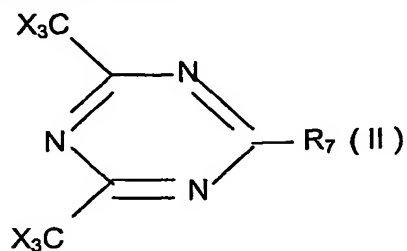
wobei R_3 = nichtsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder Aryl,

R_4 = H, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, C₂-C₉-Alkanoyl oder Benzyl,

R_5 = H, C₁-C₁₂-Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann, und/oder

b2) Halogensubstituierten Triazinderivaten der allgemeinen Formel (II)



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

$\text{R}_7 = \text{C}_1\text{-C}_{16}\text{-Alkyl}, \text{C}_1\text{-C}_{16}\text{-Aryl}, \text{Biphenyl}, \text{Alkoxy}, \text{Naphthyl},$
und/oder

b3) Oniumsalzen vom Typ Aryldiazoniumsalze, Diarylhaloniumsalze, Triarylsulfoniumsalze, Triarylselenoniumsalze und/oder N-Alkoxypyridiniumsalze,

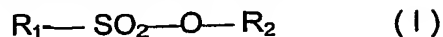
und gegebenenfalls

- c) 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, nichtmodifizierte und/oder modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, und/oder
- d) 0,1 bis 5 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, Nanopartikel in Form von Schichtsilikaten, hydrophilen oder hydrophoben synthetischen Kieselsäuren, Calciumcarbonat oder Metalloxiden vom Typ ZnO , SnO , Al_2O_3 oder TiO_2 ,

durch Bestrahlung mit aktinischem Licht bei einer Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Aminoplastpolykondensats und der thermoinduzierten Zersetzungstemperatur der Licht aktivierbaren Härter gehärtet und gegebenenfalls einer thermischen Nachhärtung unterhalb 250°C unterzogen werden.

Geeignete Lichtquellen sind Punktlichtquellen und flächenförmige Strahler. Beispiele für geeignete Lichtquellen sind Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilberstrahler im Niederdruck, Mitteldruck- und Hochdruckbereich, die gegebenenfalls mit Metallhalogeniden dotiert sein können, wie Metall-Halogenlampen, mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer-Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenz-Lampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, und Laserlichtquellen wie Excimer-Laser.

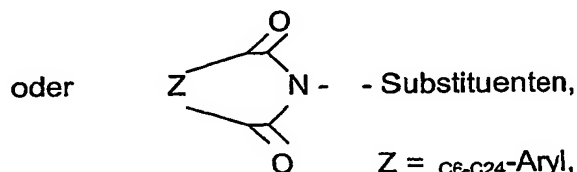
Bei dem Verfahren zur Härtung von Aminoplasten werden als Säurebildner vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel



blockierte Sulfonsäuren bevorzugt, in denen die Substituenten

R_1 = unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl- oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl, $-N = C - \begin{matrix} \nearrow CO - R_3 \\ \searrow N(R_4)(R_5) \end{matrix}$ - Substituenten



$Z = C_6$ - C_{24} -Aryl, C_2 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_7 - C_8 -Bicycloalkenyl,

wobei

R_3 = C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl und/oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy, Phenoxy oder H_2N -CO-NH-, -CN, C_2 - C_5 -Alkyloyl, Benzoyl, C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl, Phenoxy-carbonyl, Morpholino-, Piperidino-, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy-, Phenoxy-, oder H_2N -CO-NH-,

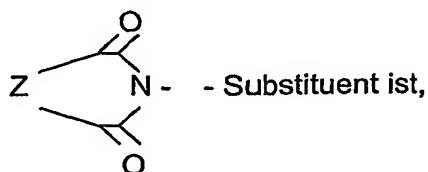
$R_4 = \text{H, C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl, Phenyl, C}_2\text{-C}_9\text{-Alkanoyl oder Benzyl,}$

$R_5 = \text{H, C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl oder Cyclohexyl,}$

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann.

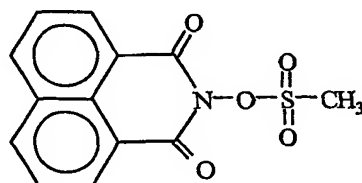
Beispiele für bevorzugte blockierte Sulfonsäuren sind Benzilmonoximtosylat, Benzil-monoxim-p-dodecylbenzolsulfonat, 4-Nitroacetophenonoximtosylat, α -Tosyloxyimino-capronsäureethylester, α -Cyclohexylsulfonyloxyimino-phenylelessigsäureethylester, α -(4-Chlorphenylsulfonyloxyimino)capronsäure-phenylester, 4,4-Dimethylbenzilmonoxim-tosylat, Dibenzylketonoxim-tosylat, Acetonoxim-p-benzoylbenzolsulfonat, α -Tetralonoxim-tosylat, Anthrachinonmonoxim-tosylat, Thioxanthonoxim-tosylat, α -(p-Toluolsulfonyloxy-imino)benzylcyanid, α -(4-Nitrobenzolsulfonyloxyimino)benzylcyanid, α -(Benzolsulfonyl-oxyimino)-4-chlorbenzylcyanid, α -(Benzolsulfoxyimino)-2,6-dichlorbenzylcyanid, α -(2-Chlorbenzolsulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanid, 4-Chlor- α -trifluor-acetophenon-oximbenzolsulfonat, Fluorenoxim-tosylat, α -(Benzolsulfonyloxyimino)ureidocarbonyl-acetonitril, α -(p-Toluolsulfonyloxyimino)-benzoylacetonitril, 2,3-Dihydro-1,4-naphthochinon-monoxim-tosylat, Acetophenonoximtosylat, Chromanoximtosylat, 2-Nitrobenzylsulfonat, 2,6-Dinitrobenzylbenzolsulfonat, 4-Nitrobenzyl-9,10-dimethoxyanthracen-2-sulfonat, 2-Methylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-enitril, 4-Cyclohex-1-enyl-2-methylsulfonyl-oxy-imino-but-3-enitril, 4-Furan-2-yl-isopropylsulfonyloxyimino-but-3-enitril und 2-Penta-fluoro-phenylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-enitril.

Ein Beispiel für bevorzugte blockierte Sulfonsäuren, bei denen R_2 ein

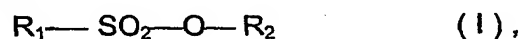


Z = C₆-C₂₄-Aryl, C₂-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₇-C₈-Bicycloalkenyl,

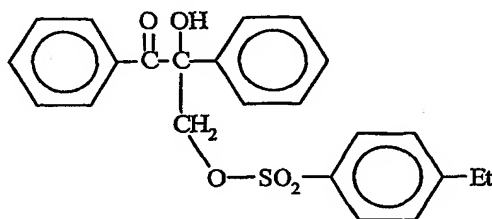
ist die blockierte Sulfonsäure der Struktur



Besonders bevorzugt werden bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten Säurebildner vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel



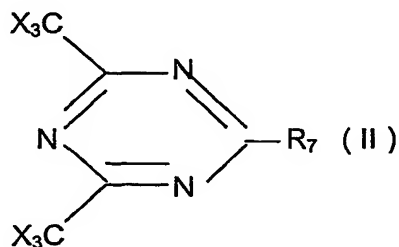
bei denen die blockierten Sulfonsäuren Säurebildner der Formel



sind.

Beispiele für Halogen-substituierte Triazinderivate, die bei dem erfindungsgemässen Verfahren als durch aktinisches Licht aktivierbare Härter eingesetzt werden können, sind 1,3,5-Tribrommethyl-2,4,6-triazin und 1,3,5-Trichlormethyl-2,4,6-triazin.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten werden als Halogen-substituierte Triazinderivate der allgemeinen Formel (II)



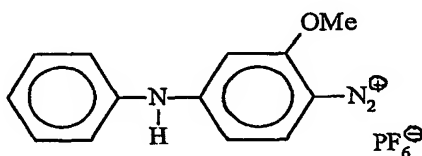
Triazinderivate bevorzugt, bei denen

X = Cl und R₇ = p-Methoxyphenyl - bedeuten.

Beispiele für Oniumsalze, die bei dem erfindungsgemässen Verfahren als durch aktini-sches Licht aktivierbare Härter eingesetzt werden können, sind

- Aryldiazoniumsalze wie Phenyldiazoniumhexafluoroarsenat, Toluyldiazonium-tetrafluoroborat und Phenyldiazoniumhexafluorophosphat,
- Diarylhaloniumsalze wie 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-hexafluorophosphat, 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-4-chlorophenyl-sulfonat, 4-(-Methyl-but-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-nonafluoro-butylsulfonat, Diphenylbromoniumhexafluoroantimonat, Diphenyliodonium-8-anilinonaphthalin-1-sulfonat, Diphenyl-iodonium-9,10-dimethoxyanthracen-2-sulfonat und Diphenylchloroniumhexafluoroantimonat,
- Triarylsulfoniumsalze wie Tris(4-methoxyphenyl)sulfonium-hexafluoroarsenat, 3,5-Di-methyl-4-hydroxyphenylsulfonium-hexafluorophosphat und Benzyl(p-hydroxyphenyl)-methylsulfonium-hexafluoroantimonat,
- Triarylselenoniumsalze wie 3,5-Diphenyl-4-hydroxyphenylsulfonium-tetrafluoroborat und Tris(4-ethoxyphenyl)sulfonium-hexafluorophosphat,
- N-Alkoxy-pyridiniumsalze wie N-Ethoxy-pyridinium-tetrafluoroborat oder N-Methoxy-pyridinium-hexafluorophosphat.

Bevorzugtes Oniumsalz als Härter ist das Oniumsalz der Formel



Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten eingesetzten Aminoplastpolykondensate mit Molmassen von 1000 bis 300000 sind bevorzugt Polykondensate von Melaminharzen, Harnstoffharzen, Cyanamidharzen, Dicyandiamidharzen, Sulfonamidharzen und/oder Guanaminharzen.

Als Melaminharze werden Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C₁-C₈-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C₁-C₈-Aldehyden 1 : 1,5 bis 1: 6 sowie deren partielle Veretherungsprodukte bevorzugt, wobei die Melaminderivate durch Hydroxy-C₁-C₁₀-alkylgruppen, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder durch Amino-C₁-C₁₂-alkylgruppen substituierte Melamine, Ammelin, Ammelid, Melem, Melon, Melam, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin, und/oder Butyroguanamin sein können, und die C₁-C₈-Aldehyde insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd, sind.

Die Melaminharze können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, eingebaute Phenole und/oder Harnstoff enthalten. Als Phenolkomponenten sind dabei Phenol, C₁-C₉-Alkylphenole, Hydroxyphenole und/oder Bisphenole geeignet.

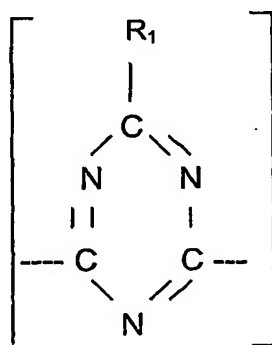
Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Harnstoffharze sind neben Harnstoff-Formaldehyd-Harzen ebenfalls Mischkondensate mit Phenolen, Säureamiden oder Sulfonsäureamiden.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Sulfonamidharze sind Sulfonamidharze aus p-Toluolsulfonamid und Formaldehyd.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Guanaminharze sind Harze, die als Guanaminkomponente Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin enthalten.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Anilinharze sind Anilinharze, die als aromatische Diamine neben Anilin ebenfalls Toluidin und/oder Xyliidine enthalten können.

Mit besonderem Vorteil werden bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten Polykondensate von Melaminharzen eingesetzt, die Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern sind, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-, Succinimido-, -NH-CO-C₅-C₁₈-Alkyl-, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-OH, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH-, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH-, -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-,

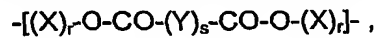
$R_2 = H, C_1-C_7$ - Alkyl;

$R_3 = C_1-C_{18}$ - Alkyl, H;

$$\begin{aligned} R_4 = & \text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkylen}, -\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}, \\ & -\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Arylen-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}, \\ & -[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2]_n\text{-}, -[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)]_n\text{-}, \\ & -[\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}]_n\text{-}, \\ & -[(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n\text{-}, \\ & -[(\text{CH}_2)_{2-8}\text{-O-CO-C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen-CO-O-(CH}_2)_{2-8}]_n\text{-}, \end{aligned}$$

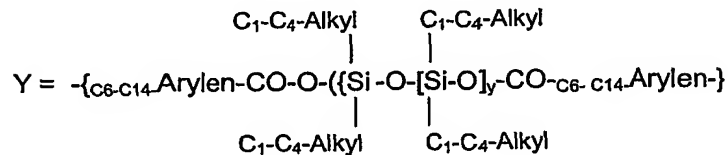
wobei $n = 1$ bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs

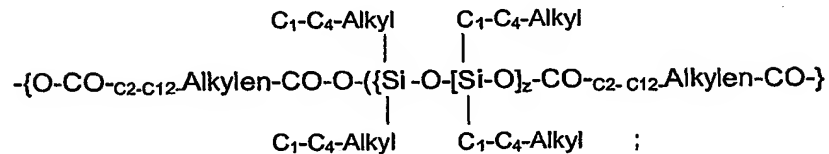


bei denen

$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_{6-C14}\text{Arylen}-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}$ oder

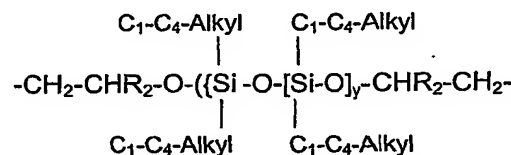


oder



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1-C_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di- C_{2-C4} alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_{2-C8} -Diolen vom

Typ

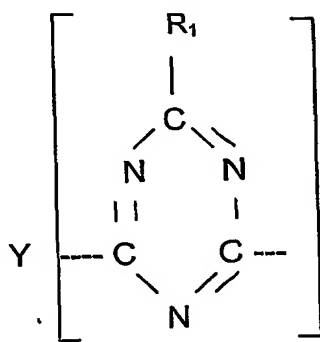
- C_{2-C8} -Alkylen-O- C_{6-C18} -Arylen-O- C_{2-C8} -Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder $-NH-CHR_2-NH-$ oder $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-$ und $-NH-CHR_2-NH-$ sowie gegebenenfalls $-NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-$, $-NH-CHR_2-O-C_{5-C18}$ -Alkylen-NH- bzw. $-NH-C_{5-C18}$ -Alkylen-NH- zu 4- bis 1000-

Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3 : R_4 = 20 : 1$ bis $1 : 20$ beträgt, und der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder $-NH-CHR_3-O-R_4-O-CHR_3-NH-$ 5 bis 95 Mol% beträgt.

Die endständigen Triazinsegmente in den Polytriazinethern sind Triazinsegmente der Struktur



$Y = -NH-CHR_2-O-R_3$, $-NH-CHR_2-O-R_4-OH$ sowie gegebenenfalls
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}$ -Alkylen- NH_2 , $-NH-C_5-C_{18}$ -Alkylen- NH_2 ,
 $-NH-C_5-C_{18}$ -Alkylen- OH ,

$R_1 = -NH_2$, $-NH-CHR_2-O-R_3$, $-NH-CHR_2-O-R_4-OH$, $-CH_3$, $-C_3H_7$, $-C_6H_5$, $-OH$, Phthalimido-,
 Succinimido-, $-NH-CO-R_3$, $-NH-C_5-C_{18}$ -Alkylen- OH , $-NH-C_5-C_{18}$ -Alkylen- NH_2 ,
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}$ -Alkylen- NH_2 ,

$R_2 = H$, C_1-C_7 - Alkyl;

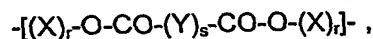
$R_3 = C_1-C_{18}$ - Alkyl, H ;

$R_4 = C_2-C_{18}$ -Alkylen, $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}$ -Alkylen- $O-CH_2-CH(CH_3)-$,
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}$ -Arylen- $O-CH_2-CH(CH_3)-$,
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$, $-[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$,
 $-[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-$,

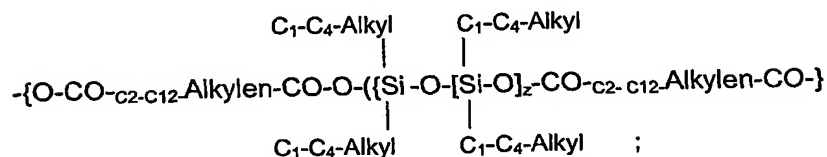
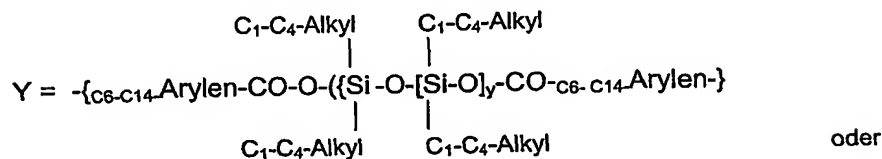
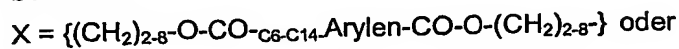


wobei $n = 1$ bis 200;

Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs

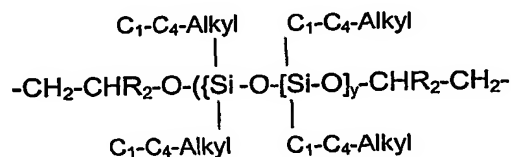


bei denen



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di- $C_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen,

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $C_2\text{-C}_8$ -Diolen vom

Typ $-C_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-O-C}_6\text{-C}_{18}\text{-Arylen-O-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-}$ Sequenzen;

bilden.

Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten 4- bis 1000-Kern-Polytriazinether können durch Veretherung von Melaminharzvorkondensaten mit C_1 - C_4 -Alkoholen, gegebenenfalls unter nachfolgender partieller Umetherung mit C_4 - C_{18} -Alkoholen, C_2 - C_{18} -Diolen, mehrwertigen Alkoholen vom Typ Glycerin oder Pentaerythrit, C_5 - C_{18} -Aminoalkoholen, Polyalkylenglycolen, Hydroxyendgruppen enthaltenden Polyestern, Siloxanpolyestern, Siloxanpolyethern, Melamin-Alkylenoxid-Addukten und/oder Zweikernphenol-Alkylenoxidaddukten und/oder Umsetzung mit C_5 - C_{18} -Diaminen und/oder Bisepoxiden, und nachfolgende thermische Kondensation der modifizierten Melaminharzkondensate in der Schmelze im kontinuierlichen Krieter bei Temperaturen von 140 bis 220°C hergestellt werden.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind C_2 - C_{20} -Olefin – Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C_8 - C_{20} -Vinylaromaten.

Beispiele für die C_2 - C_{20} -Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethylpenten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C_8 - C_{20} -Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren, α -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierten Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀-Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Nanopartikel in Form von Schichtsilikaten sind Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revidit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorophlogopite und synthetische Smectite.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, die gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid-Copolymere und/oder Nanopartikel enthalten, bevorzugt in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm bei der Herstellung der Aminoplastschmelzen eingesetzt.

Für die Herstellung der Schmelzen der Aminoplastpolykondensate vor Applizierung der aktinischen Strahlung sind kontinuierliche Knetter, bevorzugt Extruder mit Kurzkompressionsschnecken oder Dreizonenschnecken mit L/D = 20-40 geeignet. Bevorzugt werden 5-Zonen-Schnecken mit Einzugszone, Kompressionszone, Scherzone, Dekompressionszone und Homogenisierungszone. Schnecken mit Schnitttiefen von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5 sind bevorzugt geeignet.

Besonders günstig ist die Zwischenschaltung von statischen Mischern oder Schmelzepumpen zwischen Zylinder und Düse.

Maleinsäureanhydrid-Copolymere und/oder Nanopartikel, insofern diese Komponenten nicht bereits bei der Konfektionierung der Aminoplast-Polykondensate eingearbeitet wurden, können ebenfalls im kontinuierlichen Knetter der Schmelze der Aminoplastpolykondensate zugesetzt werden.

Die Verarbeitungstemperaturen der Licht aktivierbare Härter enthaltenden Aminoplast-Polykondensate aus der Schmelze sind durch das Temperaturintervall oberhalb des Schmelzpunkts der Aminoplast-Polykondensate und unterhalb der thermoinduzierten Zersetzungstemperatur der Licht aktivierbaren Härter festgelegt.

Es ist von Vorteil, für ein Aminoplast-Polykondensat einen Licht aktivierbaren Härter einzusetzen, dessen thermoinduzierte Zersetzungstemperatur mindestens 45 grd oberhalb der Schmelztemperatur des Aminoplast-Polykondensats liegt. Übliche Verweilzeiten im kontinuierlichen Knetter bei der Herstellung und Homogenisierung der Schmelze sind 2 bis 12 min.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten erfolgt die Härtung von Schichten aus Aminoplasten bevorzugt kontinuierlich durch Bestrahlung der auf bewegte Trägermaterialien aufgetragenen Schmelzeschicht des Aminoplastpolykondensats.

Das Aufbringen der Aminoplastschmelze auf das bewegte Trägermaterial kann mittels Breitschlitzdüse oder durch Aufsprühen erfolgen.

Beispiele für Trägermaterialien, auf die die Schmelzeschicht des Aminoplastpolykondensats bei dem erfindungsgemässen Verfahren für die nachfolgende Härtung durch Bestrahlung aufgebracht ist, sind Bahnen aus textilen Flächengebilden wie Vliese und Gewebe, Papier, Pappe oder Holz furnier, oder

Plattenmaterial aus Holz bzw. Sperrholz, Holzspanplatten, Holzfaserplatten oder Mehrschichtverbundplatten.

Dünne geschäumte Schichten auf den Trägermaterialien können hergestellt werden, wenn die Schmelzen der Aminoplast-Polykondensate gasabspaltende Treibmittel wie Natriumhydrogencarbonat, Azodicarbonamid, Zitronensäure/Bicarbonat-Treibsysteme und/oder Cyanursäuretrihydrazid enthalten, oder in die Schmelze vor dem Austrag leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Isopentan, Propan und/oder Isobutan, oder Gase wie Stickstoff, Argon und/oder Kohlendioxid dosiert werden, wobei beim Austrag der Schmelze aus der Breitschlitzdüse eine Verschäumung der Schicht erfolgt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten erfolgt die Härtung von Fäden bzw. Faserfibrillen aus Aminoplasten bevorzugt kontinuierlich durch Bestrahlung der als viscose Schmelze ausgetragenen Fäden bzw. Faserfibrillen nach der Faserbildung.

Die Herstellung von Filamentgarnen nach dem erfindungsgemässen Verfahren kann in Kurzspinnanlagen durch Überführung der Licht aktivierbare Härter enthaltenden Schmelze der Aminoplastpolykondensate mittels Schmelzepumpe in das Kapillarwerkzeug, Extrusion der Fäden in den Blasschacht unter gleichzeitiger Applizierung von aktinischem Licht und Abzug der Fäden mit Hilfe schnelllaufender Galetten und Weiterverarbeitung in Nachfolgeeinrichtungen aus thermischer Nachhärtungskammer, Reckeinrichtung und Wickler erfolgen.

Faserfibrillen und Vliese nach dem erfindungsgemässen Verfahren können nach dem Melt-Blow-Verfahren durch Überführung der Licht aktivierbare Härter enthaltenden Schmelze der Aminoplastpolykondensate mittels Schmelzepumpe in das Kapillarwerkzeug, Extrusion der Fäden aus dem Kapillarwerkzeug in den Blasschacht unter Applizierung eines heissen Luftstroms um die Kapillardüsenöffnungen unter gleichzeitiger Bestrahlung mit aktinischem Licht hergestellt werden. Der Luftstrom verstreckt den geschmolzenen Faden unter gleichzeitiger

Zerteilung in viele Einzelfäserchen mit Faserdurchmessern von 0,5 bis 12 μm . Eine Weiterverarbeitung der auf dem Siebtransportband abgelegten Faserfibrille zu Vliesen kann durch Applikation von Thermobondier- oder Vernadungsprozessen zur Erzielung der erforderlichen Festigkeit und Dimensionsstabilität erfolgen.

Erfindungsgemäss sind weiterhin Aminoplasterzeugnisse, bevorzugt textile Flächengebilde oder Beschichtungen, die nach dem vorbeschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Beispiele für textile Flächengebilde sind Brandschutz- und Hitzeschutzbekleidung, die Aminoplastfasern enthalten, Brandschutzdecken, temperaturbeständige Elektroisulationsgewebe, Filtereinsätze für heisse Gase und Filze für Papiermaschinen.

Beispiele für Beschichtungen sind Aminoplast-beschichtete textile Flächengebilde wie Vliese und Gewebe sowie Aminoplast-beschichtetes Papier, Pappe oder Holz furnier, oder beschichtetes Plattenmaterial aus Holz bzw. Sperrholz, Holzspanplatten, Holz faserplatten oder Mehrschichtverbundplatten.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert :

Als Belichtungsanlage für die Bestrahlung mit aktinischem Licht wurde ein Fusion UV-System Modell F600s mit Strahlerteil I 600-44; Lampenleistung 240 W/cm, 6000 W total, mit mikrowellengepulstem H-Strahler (Hg-Spektrum, Hauptemissionen 200-320 nm und 365 nm), elliptischer Reflektorgeometrie und Kühlung durch externes Gebläse eingesetzt.

Für die Ermittlung der Kraft für die dauerhafte Verformung beim Kratztest wurde die Oberfläche der gehärteten Harzschicht mit einer Nadel abgetastet, deren Belastung in 10 Belastungsschritten von 0 auf 40 mN erhöht wird. Ermittelt wird

diejenige Kraft, bei der eine dauerhafte Verformung der Oberfläche der gehärteten Harzschicht erfolgt.

Beispiel 1:

Als Melaminharz wird ein Polykondensat aus Melamin und Formaldehyd mit einem Verhältnis Melamin/Formaldehyd von 1:3 verwendet. Die Methylolgruppen des Melaminharzes sind überwiegend durch Methanol verethert, der Methoxygruppengehalt des Harzes beträgt 20 Masse%. Die Molmasse des Harzes beträgt rund 2000 g/mol.

Das veretherte Melaminharz wird mit 1 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-1,3,5-triazin als Licht aktivierbarer Härter in der Schmelze bei 140°C homogenisiert und die schmelzflüssige Mischung mittels einer Rakel in einer Schichtdicke von 50 µm auf die Oberfläche einer auf 140°C vortemperierten Fichtenholzplatte (Dicke 10 mm) aufgebracht und die beschichtete Platte in der Belichtungsanlage bestrahlt. Die Platte wird dazu auf einem Förderband unter dem Strahler hindurchgeführt und mit einer Leistung von 1,4 W/cm² bei einer Sauerstoffkonzentration von 15 Vol.% und einer Temperatur von 140°C belichtet.

Man erhält eine klebfreie vollständig gehärtete Oberfläche. Beim Kratztest erfolgt eine dauerhafte Verformung der Oberfläche der gehärteten Harzschicht erst bei einer angelegten Kraft von 28 mN. Im Vergleichsversuch tritt bei einer unbestrahlten beschichteten Platte unter gleichen Versuchsbedingungen bereits bei einer Kraft von 4 mN eine dauerhafte Verformung der Oberfläche der Harzschicht ein.

Beispiel 2:

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1. Als Licht aktivierbarer Härter werden 2 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(tri-

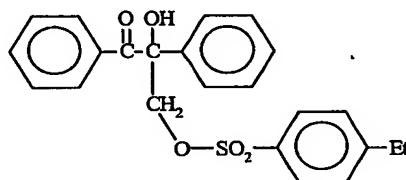
chlormethyl)-1,3,5-triazin eingesetzt. Die Belichtung mit einer Leistung von 1,0 W/cm² bei einer Sauerstoffkonzentration von 15 Vol.% und einer Temperatur von 140°C führt zu einer klebfreien vollständig gehärteten Oberfläche. Beim Kratztest wird ab einer Belastung von 32 mN eine dauerhafte Verformung der Oberfläche der Harzschicht erreicht.

Beispiel 3:

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1. Bei einer herabgesetzten Sauerstoffkonzentration von 100 ppm werden bei gleicher Lichtleistung Ergebnisse wie in Beispiel 1 erhalten.

Beispiel 4:

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1. Als Licht-aktivierbarer Härter wird eine blockierte Sulfonsäure der Formel

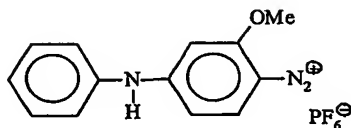


in einer Konzentration von 1 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, verwendet.

Die Schmelze des Harz-Härter Gemischs wird mit einer Schichtdicke von 50 µm auf eine auf 140°C vortemperierte Glasplatte (Dicke 6 mm) aufgebracht. Unter Bestrahlungs-bedingungen wie in Beispiel 1 wird bereits bei einer Leistung von 0,5 W/cm² eine vollständig gehärtete Oberfläche erhalten. Im Kratztest wird ab einer Kraft von 30 mN eine dauerhafte Verformung der Oberfläche der Harzschicht beobachtet.

Beispiel 5:

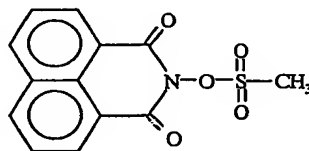
Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, als Licht-aktivierbarer Härter wird ein Diazoniumsalz der Formel



in einer Konzentration von 1 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, verwendet. Es wird eine vollständig gehärtete Oberfläche erhalten.

Beispiel 6:

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, als Licht-aktivierbarer Härter wird eine blockierte Sulfonsäure der Formel



in einer Konzentration von 1 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, verwendet.

Die Schmelze des Harz-Härter Gemischs wird mit einer Schichtdicke von 50 µm auf eine auf 140°C vortemperierte Glasplatte (Dicke 6 mm) aufgebracht. Unter Bestrahlungsbedingungen wie in Beispiel 1 wird eine vollständig gehärtete Oberfläche erhalten.

Beispiel 7:

Als Melaminharz wird ein mit einem Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) umgeethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat auf Basis 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin eingesetzt. Die durch GPC ermittelte Molmasse beträgt 1800, der Gehalt an nichtum-

gesetztem Simulsol BPLE nach HPLC-Analyse (Lösung in THF, UV-Detektion mit externem Standard) beträgt 14 Masse%. Der Anteil der $-OCH_3$ - Gruppen im umgeetherten Melaminharz (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,5 Masse%. Die Viskosität bei 140°C liegt bei 800 Pa.s.

Die Umetherung des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats auf Basis 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und weitere Kondensation findet bei 200°C im Laborextruder GL 27 D44 mit Vacuumentgasung (Leistritz) bei einem Temperaturprofil von 100°C/130°C/130°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/200°C/100°C/100°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2 bis 3 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min⁻¹. In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Das umgeetherte Melaminharz wird bei 130°C mit 1 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-1,3,5-triazin als Licht-aktivierbarer Härter compoundiert. Der Compound wird im Extruder bei einer Massetemperatur von 150°C aufgeschmolzen und über eine Spinnpumpe und Spinndüsen bei 145°C zu Fäden versponnen. Die schmelzflüssigen hochviscosen Fäden werden bei 135°C in der Belichtungsanlage mit einer Leistung von 1 W/cm² bestrahlt. Die so erhaltenen 35 µm starken Fasern lassen sich klebefrei aufwickeln, wohingegen unbelichtete Fasern sehr rasch verkleben.

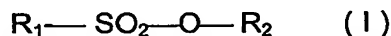
Patentansprüche

1. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten, dadurch gekennzeichnet, dass Schichten mit Schichtdicken bis 300 µm oder Fäden bzw. Faserfibrille mit einem Durchmesser bis 300 µm aus

e) 95 bis 99,95 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Aminoplastpolykondensaten mit Molmassen von 1000 bis 300000

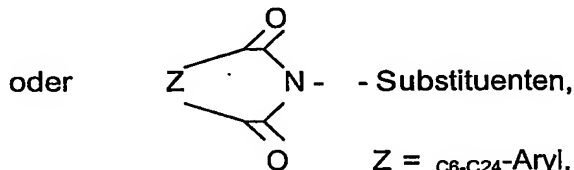
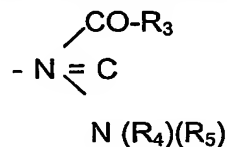
f) 5 bis 0,05 Masse% durch aktinisches Licht aktivierbare Härter, bestehend aus

b1) Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel (I)



R_1 = unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, Biphenyl oder Alkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl, Substituenten,



$Z =$ C₆-C₂₄-Aryl, C₂-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₇-C₈-Bicycloalkenyl,

wobei

R_3 = nichtsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder Aryl,

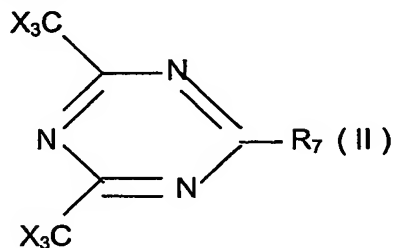
R_4 = H, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, C₂-C₉-Alkanoyl oder Benzyl,

R_5 = H, C₁-C₁₂-Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann,

und/oder

b2) Halogen-substituierten Triazinderivaten der allgemeinen Formel (II)



X = Cl, Br

R₇ = C₁-C₁₆-Alkyl, Alkoxy,
C₁-C₁₆-Aryl,
Biphenyl, Naphthyl,

und/oder

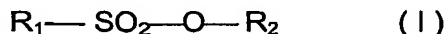
b3) Oniumsalzen vom Typ Aryldiazoniumsalze, Diarylhaloniumsalze, Triarylsulfoniumsalze, Triarylselenoniumsalze und/oder N-Alkoxypyridiniumsalze,

und gegebenenfalls

- g) 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, nichtmodifizierte und/oder modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, und/oder
- h) 0,1 bis 5 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, Nanopartikel in Form von Schichtsilikaten, hydrophilen oder hydrophoben synthetischen Kieselsäuren, Calciumcarbonat oder Metalloxiden vom Typ ZnO, SnO, Al₂O₃ oder TiO₂

durch Bestrahlung mit aktinischem Licht bei einer Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Aminoplastpolykondensats und der thermoinduzierten Zersetzungstemperatur der Licht aktivierbaren Härter gehärtet, und gegebenenfalls einer thermischen Nachhärtung unterhalb 250°C unterzogen werden.

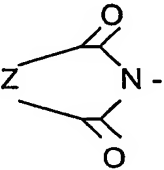
2. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säurebildner vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel



blockierte Sulfonsäuren sind, in denen die Substituenten

R_1 = unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl- oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl, $\begin{array}{c} \text{CO-R}_3 \\ \diagup \\ \text{- N = C -} \\ \diagdown \\ \text{N (R}_4\text{)(R}_5\text{)} \end{array}$ Substituenten,

oder  - Substituenten,
 $Z = C_6$ - C_{24} -Aryl, C_2 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl,
 C_7 - C_8 -Bicycloalkenyl,

sind, wobei

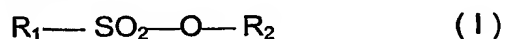
R_3 = C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl und/oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy, Phenoxy oder H_2N -CO-NH-, -CN, C_2 - C_5 -Alkyl, Benzoyl, C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Morpholino-, Piperidino-, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy-, Phenoxy-, oder H_2N -CO-NH-,

R_4 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_9 -Alkanoyl oder Benzyl

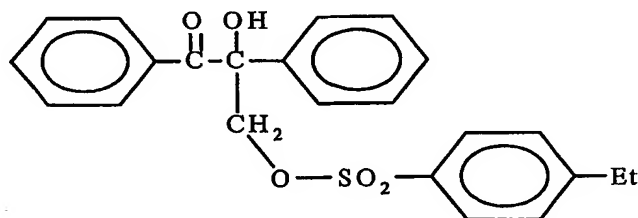
R_5 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann.

3. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Säurebildner vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel

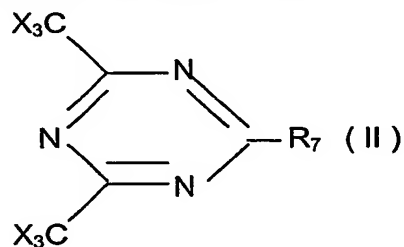


eine blockierte Sulfonsäure der Struktur



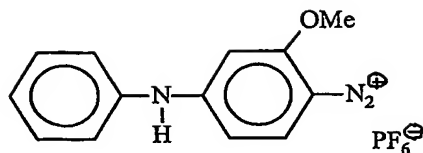
ist.

4. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säurebildner vom Typ Halogen-substituierte Triazinderivate der allgemeinen Formel (II)



Halogen-substituierte Triazinderivate sind, bei denen
 $X = Cl$ und $R_7 = p\text{-Methoxyphenyl}$ bedeuten.

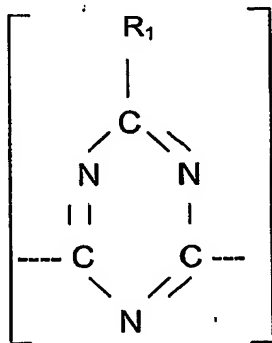
5. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oniumsalz ein Oniumsalz der Formel



ist.

6. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplastpolykondensate Polykondensate von Melaminharzen, Harnstoffharzen, Cyanamidharzen, Dicyandiamidharzen, Sulfonamidharzen und/oder Guanaminharzen sind.
7. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensate von Melaminharzen Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern sind,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH, Phthalimido-,$
 Succinimido-, $-NH-CO-C_5-C_{18}-Alkyl, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-OH,$
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2,$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-NH-,$
 $-NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

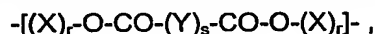
$R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

$R_3 = C_1-C_{18}$ - Alkyl, H;

$R_4 = C_2-C_{18}$ -Alkylen, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-C_2-C_{12}$ -Alkylen- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$,
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-C_2-C_{12}$ -Arylen- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$,
 $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$, $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{]}_n-$,
 $-\text{[O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$,
 $-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-C_6-C_{14}$ -Arylen- $\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n-$,
 $-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-C_2-C_{12}$ -Alkylen- $\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n-$,

wobei $n = 1$ bis 200;

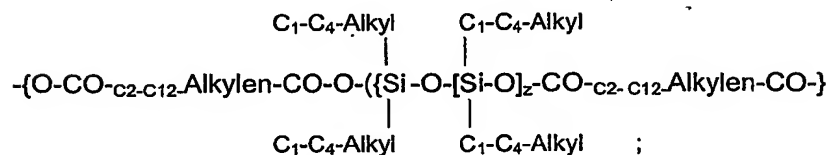
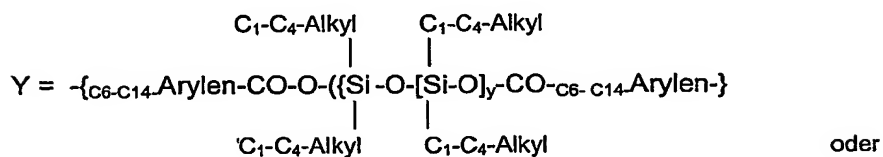
- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs



bei denen

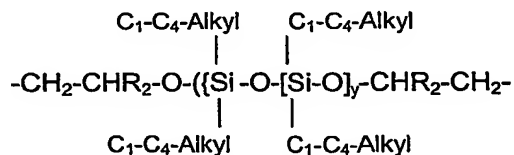
$X = \{(\text{CH}_2)_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-C_6-C_{14}$ -Arylen- $\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-8}\}$ oder

$-\{(\text{CH}_2)_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-C_2-C_{12}$ -Alkylen- $\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-8}\}$;



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di- $C_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Dien vom Typ -C₂-C₈-Alkylen-O-C₆-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen- Sequenzen;

durch Brückenglieder -NH-CHR₂-NH- oder -NH-CHR₂-O-R₄-O-CHR₂-NH- und -NH-CHR₂-NH- sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-CHR₂-NH-, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- bzw. -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- zu 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt, und der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt.

8. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung von Schichten aus Aminoplasten kontinuierlich durch Bestrahlung der auf bewegte Trägermaterialien aufgetragenen Schmelzschicht des Aminoplastpolykondensats erfolgt.
9. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung von Fäden bzw. Faserfibrillen aus Aminoplasten kontinuierlich durch Bestrahlung der als viscose Schmelze ausgetragenen Fäden bzw. Faserfibrillen nach der Faserbildung erfolgt.
10. Aminoplastherzeugnisse, bevorzugt textile Flächengebilde oder Beschichtungen, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/06176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G12/00 C08G12/12 C08L61/00 C09J161/00 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L C09J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/036591 A1 (ILG STEPHAN ET AL) 1 November 2001 (2001-11-01) paragraphs '0056!', '0105!', '0134!' - '0138!', '0155!', '0199!; claims 1-18; example 18; tables 2, 2A ----	1-10
A	US 4 430 380 A (HOENEL HANS ET AL) 7 February 1984 (1984-02-07) column 1, line 50 - column 3, line 35 column 4, line 24 - column 5, line 6 ----	1-10
A	US 6 017 675 A (DIETLIKER KURT ET AL) 25 January 2000 (2000-01-25) column 13, line 1 - line 42; claims 1-10 ----- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2003

Date of mailing of the international search report

14/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiebooms, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP 06176

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ASAKURA T ET AL: "NOVEL PHOTOACID GENERATORS" JOURNAL OF PHOTOPOLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, CHIBA, JP, vol. 13, no. 2, 2000, pages 223-230, XP001021340 ISSN: 0914-9244 page 223, column 2, line 8 - line 10 page 223, column 1, line 7 - line 38 -----	1-10
A	WO 02 46507 A (CIBA SC HOLDING AG ;ASAKURA TOSHIKAGE (JP); OHWA MASAKI (JP); MATS) 13 June 2002 (2002-06-13) page 35, line 29 -page 36, line 24 page 49, line 10 -page 50, line 11; claims 1-16 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 06176

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001036591	A1	01-11-2001	AU 7245900 A	28-06-2001
			BE 1013871 A3	05-11-2002
			BR 0006227 A	30-07-2002
			CA 2328819 A1	21-06-2001
			CN 1306224 A	01-08-2001
			CZ 20004772 A3	15-08-2001
			DE 10063066 A1	13-06-2001
			DK 200001910 A	22-06-2001
			ES 2181563 A1	16-02-2003
			FI 20002767 A	22-06-2001
			FR 2802539 A1	22-06-2001
			GB 2357759 A ,B	04-07-2001
			IT MI20002715 A1	17-06-2002
			JP 2001181221 A	03-07-2001
			NL 1016959 C2	27-08-2002
			NL 1016959 A1	25-06-2001
			SE 0004681 A	09-07-2001
US 4430380	A	07-02-1984	DE 3111936 A1	07-10-1982
			EP 0062179 A1	13-10-1982
			ES 8305803 A1	16-07-1983
			JP 57171748 A	22-10-1982
			ZA 8202057 A	23-02-1983
US 6017675	A	25-01-2000	AT 407157 B	25-01-2001
			AT 190596 A	15-05-2000
			AU 709583 B2	02-09-1999
			AU 7038296 A	08-05-1997
			BE 1010726 A5	01-12-1998
			BR 9605394 A	28-07-1998
			CA 2189110 A1	01-05-1997
			CH 691630 A5	31-08-2001
			CN 1153926 A ,B	09-07-1997
			DE 19644797 A1	07-05-1997
			ES 2122916 A1	16-12-1998
			FR 2740455 A1	30-04-1997
			GB 2306958 A ,B	14-05-1997
			IT MI962251 A1	30-04-1998
			JP 9222725 A	26-08-1997
			NL 1004387 C2	19-05-1998
			NL 1004387 A1	02-05-1997
			SG 49984 A1	16-01-2001
			US 2001037037 A1	01-11-2001
WO 0246507	A	13-06-2002	AU 2794502 A	18-06-2002
			CA 2428255 A1	13-06-2002
			WO 0246507 A2	13-06-2002
			EP 1344109 A2	17-09-2003

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

International Patentzeichen

PCT/EP 06176

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G12/00 C08G12/12 C08L61/00 C09J161/00 C08K5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L C09J C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2001/036591 A1 (ILG STEPHAN ET AL) 1. November 2001 (2001-11-01) Absätze '0056!, '0105!, '0134!-'0138!, '0155!, '0199!; Ansprüche 1-18; Beispiel 18; Tabellen 2,2A ---	1-10
A	US 4 430 380 A (HOENEL HANS ET AL) 7. Februar 1984 (1984-02-07) Spalte 1, Zeile 50 -Spalte 3, Zeile 35 Spalte 4, Zeile 24 -Spalte 5, Zeile 6 ---	1-10
A	US 6 017 675 A (DIETLIKER KURT ET AL) 25. Januar 2000 (2000-01-25) Spalte 13, Zeile 1 - Zeile 42; Ansprüche 1-10 --- -/--	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiebooms, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ASAKURA T ET AL: "NOVEL PHOTOACID GENERATORS" JOURNAL OF PHOTOPOLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, CHIBA, JP, Bd. 13, Nr. 2, 2000, Seiten 223-230, XP001021340 ISSN: 0914-9244 Seite 223, Spalte 2, Zeile 8 - Zeile 10 Seite 223, Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 38 -----	1-10
A	WO 02 46507 A (CIBA SC HOLDING AG ;ASAKURA TOSHIKAGE (JP); OHWA MASAKI (JP); MATS) 13. Juni 2002 (2002-06-13) Seite 35, Zeile 29 -Seite 36, Zeile 24 Seite 49, Zeile 10 -Seite 50, Zeile 11; Ansprüche 1-16 -----	1-10

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Abdruckzeichen

PCT/EP 06176

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2001036591	A1	01-11-2001	AU	7245900 A	28-06-2001
			BE	1013871 A3	05-11-2002
			BR	0006227 A	30-07-2002
			CA	2328819 A1	21-06-2001
			CN	1306224 A	01-08-2001
			CZ	20004772 A3	15-08-2001
			DE	10063066 A1	13-06-2001
			DK	200001910 A	22-06-2001
			ES	2181563 A1	16-02-2003
			FI	20002767 A	22-06-2001
			FR	2802539 A1	22-06-2001
			GB	2357759 A ,B	04-07-2001
			IT	MI20002715 A1	17-06-2002
			JP	2001181221 A	03-07-2001
			NL	1016959 C2	27-08-2002
			NL	1016959 A1	25-06-2001
			SE	0004681 A	09-07-2001
US 4430380	A	07-02-1984	DE	3111936 A1	07-10-1982
			EP	0062179 A1	13-10-1982
			ES	8305803 A1	16-07-1983
			JP	57171748 A	22-10-1982
			ZA	8202057 A	23-02-1983
US 6017675	A	25-01-2000	AT	407157 B	25-01-2001
			AT	190596 A	15-05-2000
			AU	709583 B2	02-09-1999
			AU	7038296 A	08-05-1997
			BE	1010726 A5	01-12-1998
			BR	9605394 A	28-07-1998
			CA	2189110 A1	01-05-1997
			CH	691630 A5	31-08-2001
			CN	1153926 A ,B	09-07-1997
			DE	19644797 A1	07-05-1997
			ES	2122916 A1	16-12-1998
			FR	2740455 A1	30-04-1997
			GB	2306958 A ,B	14-05-1997
			IT	MI962251 A1	30-04-1998
			JP	9222725 A	26-08-1997
			NL	1004387 C2	19-05-1998
			NL	1004387 A1	02-05-1997
			SG	49984 A1	16-01-2001
			US	2001037037 A1	01-11-2001
WO 0246507	A	13-06-2002	AU	2794502 A	18-06-2002
			CA	2428255 A1	13-06-2002
			WO	0246507 A2	13-06-2002
			EP	1344109 A2	17-09-2003